

# ESTUDIO TEXTURAL E ISOTÓPICO DE LOS SULFUROS DISEMINADOS EN LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DE CAMEROS (LA RIOJA, ESPAÑA)

J. Alonso-Azcárate <sup>1\*</sup>, M. Rodas <sup>2</sup>, S.H. Bottrell <sup>3</sup>, J.R. Mas <sup>4</sup> y R. Raiswell <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, La Rábida-Palos de la Frontera, 21817 Huelva, España

\* Dirección actual: Facultad de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla la Mancha. Fábrica de Armas. Toledo 45004

<sup>2</sup> Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

<sup>3</sup> Department of Earth Sciences, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, Inglaterra

<sup>4</sup> Departamento de Estratigrafía, Facultad de CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

**Resumen:** Los materiales lutíticos de la Cuenca de Cameros presentan en su composición mineralógica muy pequeñas cantidades de sulfuros diseminados (pirita y pirrotita). La pirita sedimentaria aparece fundamentalmente formando framboides, cristales euhedrales y sustituyendo la concha de fósiles. En ocasiones, se encuentra pirrotita junto a la pirita, producida por un proceso de rotura térmica de la pirita sedimentaria durante el metamorfismo. El valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirrotita es siempre mayor que el de la pirita en la misma muestra, con un rango de diferencias que oscila entre 4,5 y 57,7 ‰. Las pirritas sedimentarias se generaron por reducción bacteriana de sulfatos sedimentarios. Su composición isotópica varía en función del sector de la cuenca considerado. En la zona oriental, las composiciones isotópicas son positivas y muy variables, con un rango que oscila entre 2,6 y 19,7 ‰. En el sector occidental las composiciones isotópicas son siempre negativas y muy constantes (-18 ‰). Estas diferencias están relacionadas con dos factores: a) variaciones en la tasa de subsidencia entre ambos sectores y b) transformación de la pirrotita en pirita durante el retrometamorfismo.

**Palabras clave:** pirita, pirrotita, composición isotópica, Cuenca de Cameros, tasa de sedimentación

**Abstract:** Pyrite and pyrrhotite have been found in small quantities scattered in the lutitic sediments of the Cameros Basin. The sedimentary pyrite appears as framboids, euhedral crystals and replacing fossil shells. Occasionally, together with the sedimentary pyrite it is possible to find pyrrhotite generated by the thermal breakdown of the sedimentary pyrite during the metamorphism. The sulphur isotopic signature of the pyrrhotite is always higher than the pyrite in the same sample, ranging from 4.5 to 57.7 ‰. The sedimentary pyrite was generated by the bacterial reduction of sedimentary sulphates. The isotopic composition of the pyrites varies depending on the zone of the basin considered. On one hand, in the east sector, the isotopic compositions are positive and very variable ranging from 2.6 to 19.7 ‰. On the other hand, in the west sector the  $\delta^{34}\text{S}$  values are always negative and quite constant ( $\approx -18$  ‰). These differences are related with two factors: a) variations in the subsidence rate between both sectors, and b) transformation reactions of pyrrhotite to pyrite during the retrogressive metamorphism.

**Key words:** pyrite, pyrrhotite, isotopic composition, Cameros Basin, subsidence rate

Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Bottrell, S.H., Mas, J.R. y Raiswell, R. (1999): Estudio textural e isotópico de los sulfuros diseminados en los sedimentos de la Cuenca de Cameros (La Rioja-España). *Rev. Soc. Geol. España*, 12 (2):241-249

La presencia de sulfuros de grano fino diseminados es relativamente frecuente en todo tipo de sedimentos, variando su concentración, mineralogía, morfología y composición isotópica en función de las características geoquímicas del medio sedimentario en el que se forman y los procesos que estos sedimentos sufren desde la diagénesis temprana hasta alcanzar el bajo metamorfismo.

El estudio de los sulfuros diseminados en los sedimentos de la Cuenca de Cameros es de gran interés ya

que permite esbozar el problema de las fuentes de S para la formación de las mineralizaciones de pirita de interés ornamental que aparecen en diferentes formaciones de la cuenca (Alonso-Azcárate, 1997; Alonso-Azcárate *et al.*, en prensa).

El objetivo de este trabajo es la caracterización isotópica de los citados sulfuros, la determinación de las causas de su variabilidad isotópica y la presentación de un modelo de formación capaz de explicar los cambios observados.

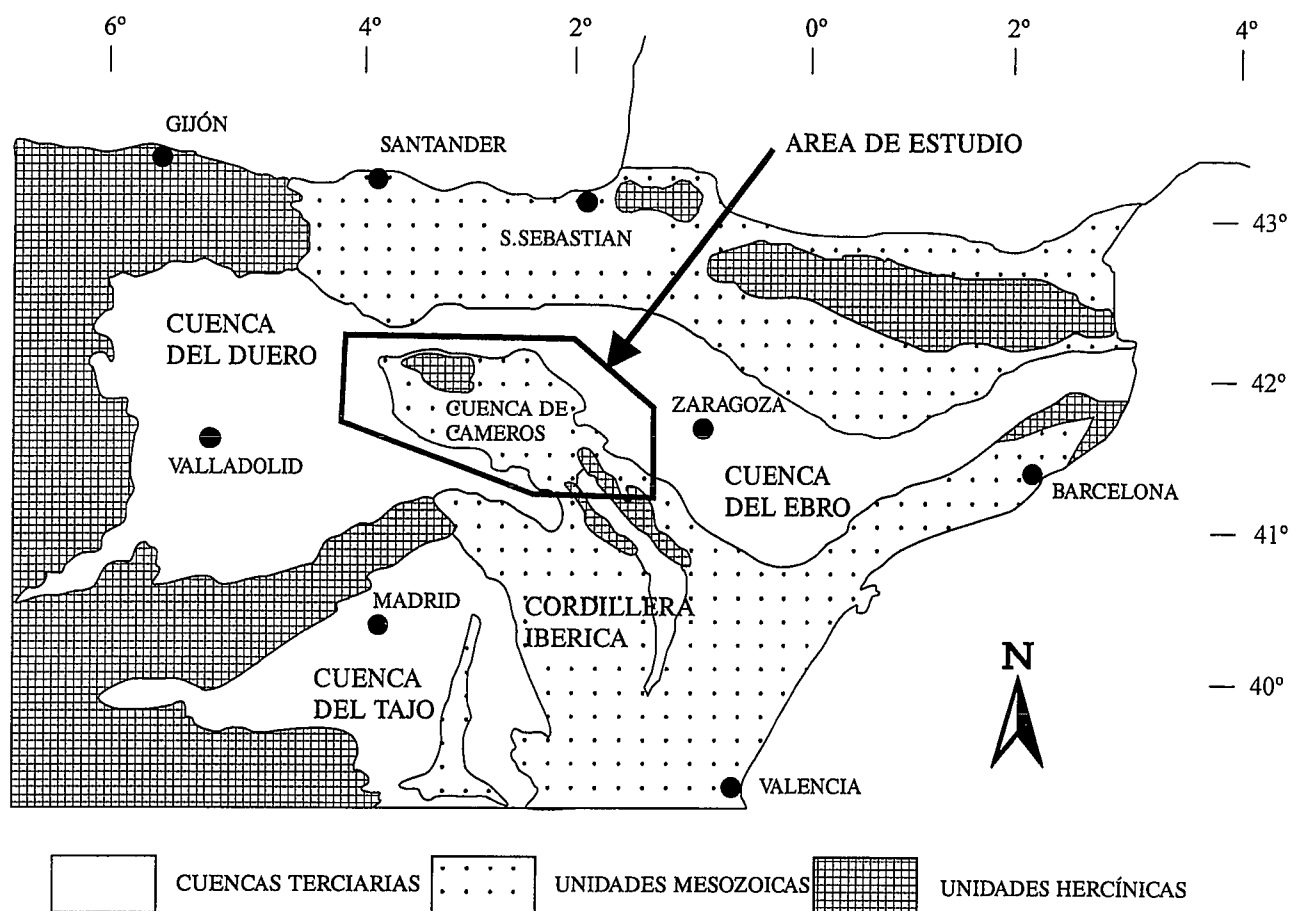


Figura 1.- Localización de la Cuenca de Cameros.

### Características geológicas generales

La Cuenca de Cameros se halla enclavada en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica, encontrándose al NW de ésta el macizo paleozoico de la Sierra de la Demanda. Se encuentra limitada por las cuencas terciarias del Ebro, al norte, y Duero y Almazán, al sur. La cuenca puede ser dividida en dos subcuencas de morfología romboidal: Cameros oeste y Cameros este (Fig. 1) y presenta una serie de características peculiares que la distingue del resto de las cuencas mesozoicas de la cadena. Es una cuenca sinclinal que durante su formación no estuvo limitada por grandes fallas (Mas *et al.*, 1993; Guimerá *et al.*, 1995), lo que le confiere ciertos caracteres morfológicos de una cuenca de tipo *sag*. De esta forma, los primeros sedimentos que se depositaron se apoyan en *onlap* sobre los últimos materiales de la etapa previa *pre-rift* (Jurásico marino).

También presenta una alta velocidad de subsidencia y tasa de sedimentación, acumulándose 5000 m de espesor vertical de sedimentos, que representan hasta 9000 m de registro estratigráfico en el sentido de desplazamiento de los depocentros de las sucesivas secuencias de depósito comprendidas entre el Titónico y el Albiense inferior (Mas *et al.*, 1993). Las tasas de subsidencia fueron muy diferentes en cada subcuenca: Cameros este tuvo la tasa de subsidencia más alta (c.a. 200

m/Ma.), presentando la mayor acumulación de sedimentos (9000 m), mientras que el sector occidental de la cuenca tuvo una tasa de subsidencia mucho menor, con unas acumulaciones máximas de sedimentos en las zonas depocentrales de aproximadamente 3000 m (Mas *et al.*, 1993, 1997).

Desde el punto de vista estratigráfico, la megasecuencia de relleno de la Cuenca de Cameros ha sido subdividida en seis secuencias deposicionales (SD1 a SD6; Mas *et al.*, 1993), constituidas fundamentalmente por sedimentos continentales en facies fluviales y lacustres con esporádicas incursiones marinas.

Por otro lado, la Cuenca de Cameros es la única de la cadena ibérica en la que parte de sus materiales están afectados por metamorfismo de grado bajo, el cual ha sido caracterizado como de tipo hidrotermal (Casquet *et al.*, 1992; Barrenechea *et al.*, 1995; Alonso-Azcárate *et al.*, 1995). A partir de dataciones en ilitas autígenicas, se obtienen edades que oscilan entre los 108 a 86 Ma para el metamorfismo, siendo estas edades claramente posteriores al relleno de la cuenca. Las temperaturas máximas alcanzadas por estos materiales fueron de aproximadamente 360°C (Alonso-Azcárate, 1997) y las presiones de aproximadamente 1 Kb (Casquet *et al.*, 1992).

Estructuralmente, la Cuenca de Cameros es interpretada como una cuenca sinclinal, formada sobre una

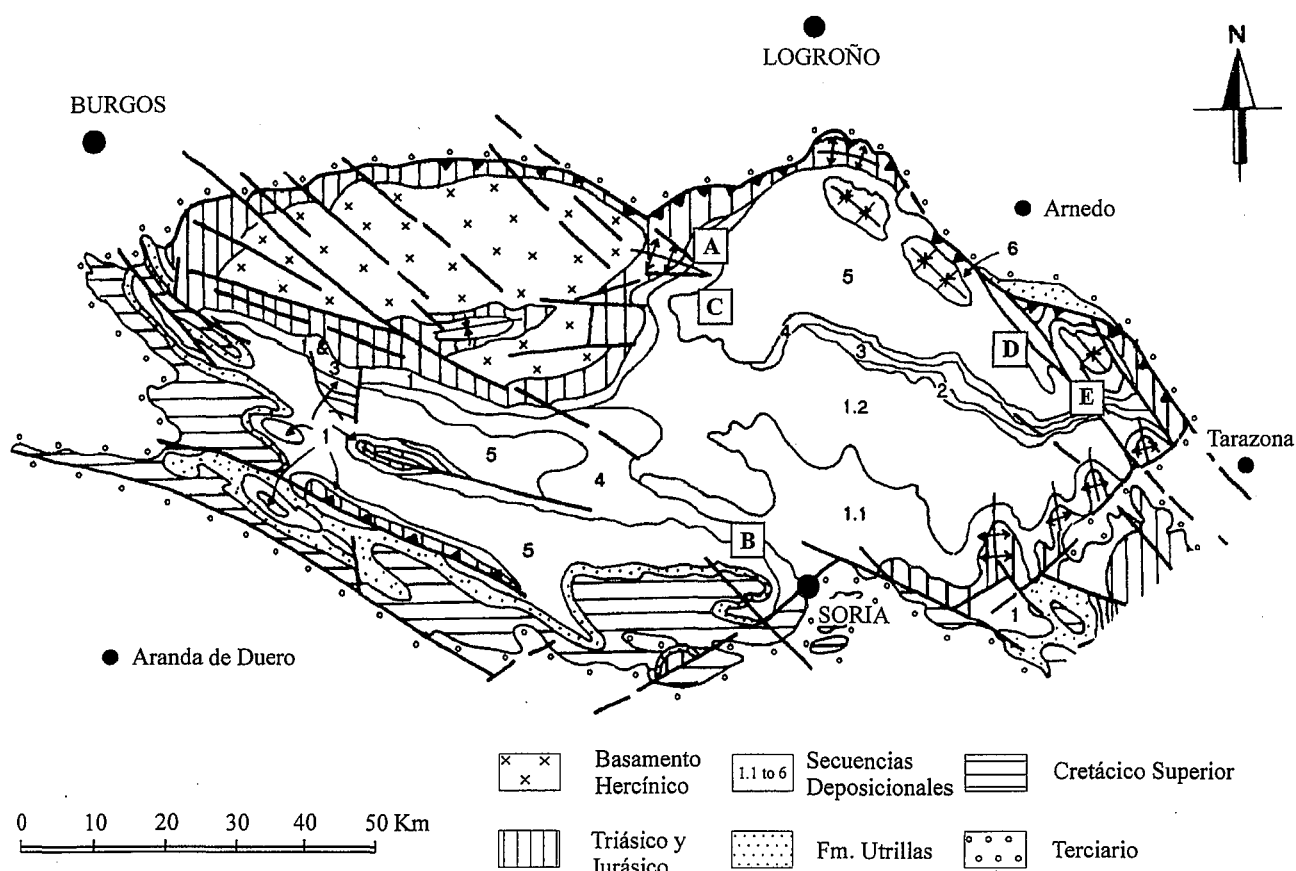


Figura 2.- Mapa geológico detallado de la Cuenca de Cameros con la localización de las muestras estudiadas. A: AZUD, B: GOLMAYO, C: Grupo Urbión, D: Serie de Grávalos, E: Serie de Ambaguas.

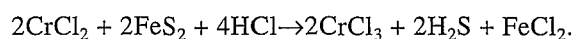
rampa de buzamiento sur que conecta dos rellanos de una falla extensiva, situada a varios kilómetros de profundidad dentro del zócalo (Mas *et al.*, 1993). Todas estas características se ajustarían al modelo de una cuenca de rampa extensional (Guimerá *et al.*, 1995). Durante la compresión terciaria (Paleógeno-Mioceno inferior), se produjo la inversión de la cuenca, mediante un cabalgamiento neoformado en su margen norte sobre la Cuenca del Ebro, con un desplazamiento de hasta 30 km y un sistema de cabalgamientos en su borde sur sobre las cuencas del Duero y Almazán (Mas *et al.*, 1993).

### Materiales y métodos

Se analizaron sedimentos lutíticos y margosos del borde del sector occidental de la cuenca y sedimentos cercanos a los yacimientos de pirita del sector oriental de la cuenca (Fig. 2). La composición mineralógica global de las muestras es: cuarzo + feldspatos + filosilicatos ± calcita ± dolomita. Los filosilicatos presentes en la fracción fina son: illita ± clorita ± interestratificados illita/clorita.

Los sedimentos estudiados contienen muy pequeñas cantidades de sulfuros diseminados, principalmente pirita y pirrotita. El método elegido para extraer selectivamente el azufre de ambos sulfuros fue el de Can-

field *et al.* (1986), modificado por Newton *et al.* (1995). Con este método, en una primera etapa se extraen los monosulfuros de Fe (pirrotita) mediante una reacción con HCl denominada AVS (*acid volatile sulphide*). A continuación, utilizando dicloruro de cromo ( $\text{CrCl}_2$ ), se realiza la extracción de la pirita, de acuerdo con la siguiente reacción:



Los resultados de las extracciones aparecen contenidos en la Tabla I. Las muestras en las que se obtuvo precipitado al realizar el AVS (extracción de monosulfuros) llevan como subíndice AVS. A continuación se realizó la extracción con  $\text{CrCl}_2$  sobre la misma muestra, para separar el resto de sulfuro de hierro presente en el sedimento, que después de la extracción de los monosulfuros ya sólo contiene pirita. Estos análisis llevan como subíndice BIS. En algunos casos se realizó todo el proceso seguido, sin retirar previamente el monosulfuro de Fe producido en el AVS, para comprobar la exactitud de los análisis. Así, en las muestras GRA-11, AZUD-3 y GRA-27, se realizaron los tres tipos de extracciones (muestra total, AVS y BIS). La suma del %S obtenido en las extracciones AVS y BIS es muy similar al obtenido al realizar todo el proceso seguido sin retirar el monosulfuro de Fe, lo que confirma la buena precisión del método de extracción empleado. El pro-

	MUESTRA	PESO M.	AEDT	%S	%FeS <sub>1</sub>	%FeS
Camerons W	AZUD-1	7.8422	23.85	--	--	--
	AZUD-2	9.3363	21.40	0.0790	0.1490	--
	AZUD-3	9.5055	25.40	0.2540	0.4760	--
	AZUD-3 <sub>AVS</sub>	16.0324	23.70	0.0028	--	0.0080
	AZUD-3 <sub>HS</sub>	16.0324	32.20	0.2930	0.5430	--
	AZUD-4	1.8632	21.2	0.4458	0.8340	--
G. Urbión	GOLMAYO	4.0705	16.70	1.240	2.3220	--
	PSA-9	8.5580	23.85	--	--	--
	PSA-16	10.7975	23.85	--	--	--
	PSA-28	9.8004	23.85	--	--	--
Series de Grávalos y Ambasaguas	PSA-35	4.1889	23.85	--	--	--
	GRA-1	4.8396	23.70	0.0090	0.0180	--
	GRA-5 <sub>AVS</sub>	16.7864	23.55	0.0050	--	0.0140
	GRA-5 <sub>HS</sub>	16.7864	23.30	0.0090	0.0170	--
	GRA-11	6.8793	23.30	0.0240	0.0450	--
	GRA-11 <sub>AVS</sub>	17.7291	23.60	0.0043	--	0.0120
	GRA-11 <sub>HS</sub>	17.7291	23.50	0.0060	0.0110	--
	GRA-19 <sub>AVS</sub>	17.7367	23.40	0.0077	--	0.0210
	GRA-19 <sub>HS</sub>	17.7367	22.70	0.0196	0.0370	--
	GRA-21 <sub>AVS</sub>	16.8445	23.45	0.0070	--	0.0190
	GRA-21 <sub>HS</sub>	16.8445	23.55	0.0050	0.0094	--
	GRA-27	8.2712	23.70	0.0050	0.1000	--
	GRA-27 <sub>AVS</sub>	17.2449	23.70	0.0026	--	0.0070
	GRA-27 <sub>HS</sub>	17.2449	23.60	0.0044	0.0080	--
	GRA-32	15.7979	23.85	--	--	--
	GRA-38	16.6895	23.60	0.0045	0.0090	--
	AMB-4 <sub>AVS</sub>	17.6535	23.70	0.0025	--	0.0050
	AMB-4 <sub>HS</sub>	17.6535	23.75	0.0017	0.0050	--
	AMB-11	17.2672	23.50	0.0060	0.0110	--
	AMB-29	14.7092	23.70	0.0030	0.0056	--
	AMB-48	17.4374	23.85	--	--	--

Tabla I.- Resultados obtenidos de las extracciones químicas de pirita y pirrotita realizadas en los sedimentos de la cuenca. PESO M.: peso en gramos de muestra utilizada en la extracción; AEDT: volumen en mililitros de AEDT utilizado en el proceso de titración.

ceso de extracción de monosulfuros (AVS) no produce ningún tipo de fraccionamiento isotópico, sin embargo la extracción con  $\text{CrCl}_2$  produce un pequeño pero constante fraccionamiento de +0,5 ‰, es decir las pirritas de los sedimentos serán 0,5 ‰ más ligeras que el valor obtenido al analizar el  $\text{CuS}$  (Newton *et al.*, 1995).

Este método es muy específico para compuestos de S inorgánico reducido, produciendo recuperaciones cercanas al 0% para sulfatos y S en compuestos orgánicos (Candfield *et al.*, 1986). La determinación del contenido en sulfuros (pirita y pirrotita) se realizó mediante titración con AEDT (ácido etilendiaminotetracético disódico), con glicina de rojo cresol como indicador, con la solución sobrante de la extracción de la pirita y pirrotita.

Las determinaciones de las relaciones isotópicas de S ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) se realizaron sobre  $\text{SO}_2$  gas, preparado por oxidación del sulfuro con óxido cuproso (Robinson y Kusakabe, 1975). El  $\text{SO}_2$  fue analizado en un espectrómetro de masas VG Isogas SIRA 10. Las muestras y los

estándars internos (British Geological Survey Chalcopirite Cp-1) se analizaron con un gas de referencia interno. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  se calcularon usando procedimientos de corrección estándar (Craig, 1957; Coleman, 1980) y se expresan en ‰ relativos al estándar de troilita ( $\text{FeS}$ ) del Cañón del Diablo (CDT).

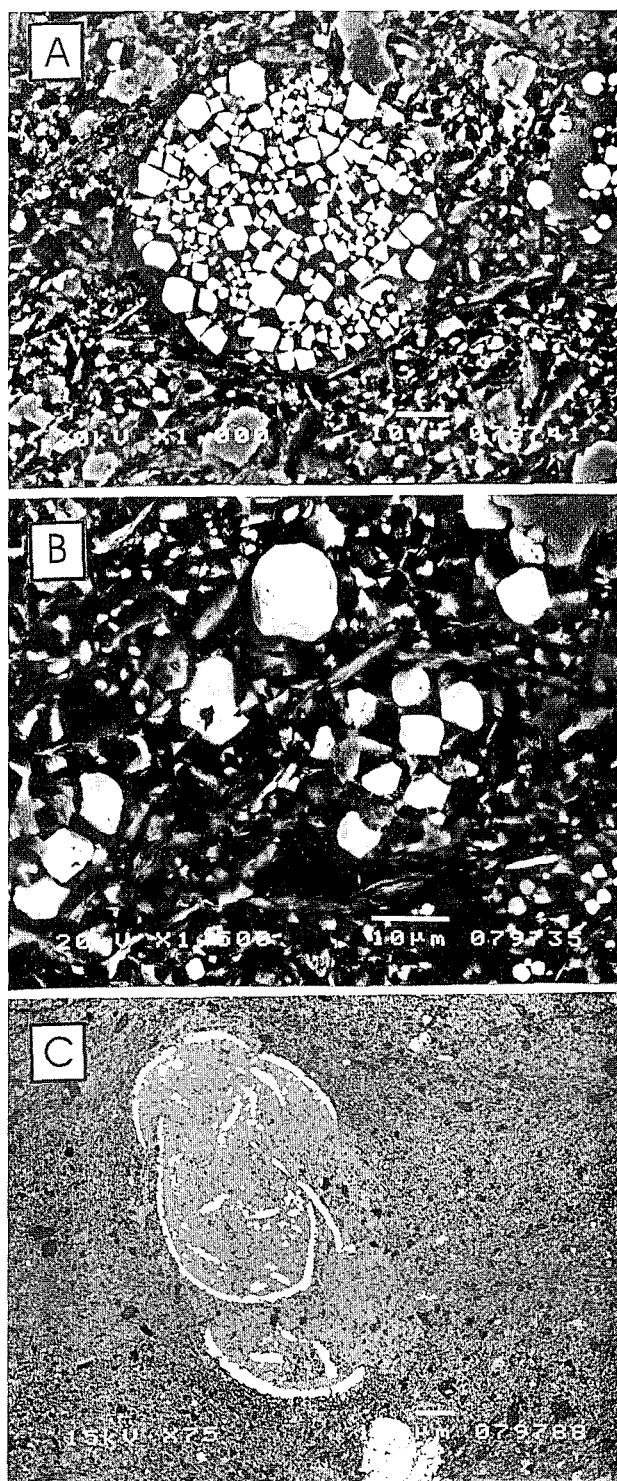
## Resultados

Los resultados de las extracciones aparecen en la Tabla I. La mayoría de los sedimentos del borde oriental de la zona oeste de la cuenca (muestras AZUD 1, 2 y 3) se corresponden con materiales depositados en sistemas lacustres carbonatados someros, la otra muestra (GOLMAYO) pertenece a materiales depositados en sistemas fluviales meandriformes distales, en los que se reconocen algunos episodios lacustres intercalados dentro de los sedimentos de llanura de inundación. Todos estos materiales alcanzaron sólo condiciones de diagénesis profunda, determinadas en función de sus paragénesis minerales y el índice de cristalinidad de la illita (Alonso-Azcárate, 1997).

El contenido en S de estos sedimentos tiene un rango de 0,00 a 1,24%. Estas cantidades de S son altas para este tipo de sedimentos continentales, si las comparamos con los datos correspondientes procedentes de la bibliografía (Davison, 1988). En la muestra AZUD-3 hay una muy pequeña cantidad de pirrotita en comparación con el contenido en pirita del sedimento.

El segundo grupo de materiales estudiados lo constituyen muestras pertenecientes al Grupo Urbión en la columna de San Andrés (Barrenechea, 1994), que corresponden a la parte inferior de la SD 5 (Barremiense superior-Aptiense inferior). Estos materiales representan sistemas fluviales meandriformes proximales, en los que predominan los depósitos de areniscas de relleno de canal frente a las lutitas de llanura de inundación, y que alcanzaron condiciones de diagénesis profunda (Barrenechea, 1994). En ninguna de las muestras estudiadas se encontraron pirita o pirrotita en cantidades detectables mediante titración. La falta de pirita en estos sedimentos se puede deber a que los sistemas fluviales meandriformes proximales en los que se generaron estos sedimentos son sistemas de depósito con poco desarrollo de términos de llanura de inundación, en los que pudiera acumularse materia orgánica, que es uno de los elementos fundamentales para controlar el medio de depósito favorable a la formación de pirita en los sedimentos (Berner, 1970, 1984). La escasez de pirita sedimentaria también puede explicarse por el carácter oxidado de estos materiales, ya que presentan gran cantidad de hematites diseminados (Barrenechea, 1994).

Los siguientes materiales que se analizaron fueron una serie de muestras pertenecientes a las columnas estratigráficas de Ambasaguas y Grávalos (Alonso-Azcárate *et al.*, 1995; Alonso-Azcárate, 1997). Estos sedimentos están constituidos por materiales depositados en sistemas lacustres carbonatados de tipo rampa de



**Figura 3.-** Distintas formas de aparición de la pirita en los sedimentos de la Cuenca de Cameros reconocidas al microscopio electrónico de barrido (SEM). A) agregado de cristales de pirita con morfología framboidal. Los cristales individuales dentro del framboide presentan morfologías que gradan desde cubo a octaédrico; B) cristales euhédricos simples de pirita con morfología octaédrica y cubo-octaédrica; C) concha de ostrácodo reemplazada por pirita. La pirita que reemplaza la concha esta constituida por un agregado de cientos de cristales framboidales.

baja energía y bajo gradiente. Aquí, el contenido de S de las muestras, cuyo valor medio es de 0,007 %, es sensiblemente menor que en los materiales de la zona W de la cuenca.

	MUESTRA	Py $\delta^{34}\text{S}$	Po $\delta^{34}\text{S}$
ZONA ORIENTAL	GRA-1	17.8	--
	GRA-5	13.0	47.4
	GRA-6	9.2	--
	GRA-11	16.9	21.4
	GRA-19	16.8	26.9
	GRA-21	19.7	26.8
	GRA-27	23.9	39.8
	GRA-38	21.9	--
	AMB-4	2.6	18.1
	AMB-11	12.4	--
ZONA OCCIDENTAL	AZUD-2	-17.9	--
	AZUD-3	-18.6	39.1
	AZUD-4	-17.3	--
	GOLMAYO	-17.6	--

**Tabla II.-** Valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de pirita y pirrotita para los sulfuros diseminados en los sedimentos de las zonas oriental y occidental de la Cuenca de Cameros. Py= pirita, Po= pirrotita.

La pirita se presenta en las muestras como framboides (Fig. 3a), diminutos cristales euhédricos (Fig. 3b), o bien sustituyendo las conchas de fósiles, principalmente ostrácodos (Fig. 3c). La mayoría de los framboides en las muestras estudiadas tienen un tamaño que oscila entre 5-20  $\mu\text{m}$ , similar al de la mayoría de framboides que aparecen en sedimentos (Sawlowicz, 1993). Así, según la clasificación por tamaños de este autor (nanoframboides (50-100 nm), microframboides (0,5-1  $\mu\text{m}$ ), framboide (5-10  $\mu\text{m}$ ) y macroframboides (50-100  $\mu\text{m}$ )), los framboides estudiados estarían dentro de la categoría de framboides s.s., apareciendo esporádicamente algún microframboide y macroframboide.

Los resultados de los análisis isotópicos de las muestras de la Tabla I que presentaban pirita y pirrotita en su composición mineralógica, aparecen representados en la Tabla II. La pirita sedimentaria del sector occidental de la cuenca presenta unos valores bastante negativos de  $\delta^{34}\text{S}$  con un valor medio de -18 ‰. Por otro lado, en el sector oriental de la cuenca, las piritas sedimentarias muestran valores de  $\delta^{34}\text{S}$  siempre positivos, con un rango amplio de variación de 2,6 a 23,9 ‰ y un valor medio de 15,4 ‰.

Las muestras que presentan pirita y pirrotita en su composición mineralógica tienen siempre una importante proporción de calcita, a veces acompañada de dolomita. El valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirrotita es siempre mayor que el de la pirita en la misma muestra, con un amplio rango que oscila entre 4,5 a 57,7 ‰ (valor medio de 20,7 ‰). La diferencia entre ambos valores alcanza un valor extremo en la muestra AZUD-3 (57,7‰); ésta es la única muestra de la zona occidental de la cuenca en

la que se reconoce pirrotita junto a la pirita.

Con el fin de corroborar la fiabilidad de los análisis isotópicos del S extraído de los sedimentos, se calcularon una serie de balances isotópicos en las muestras en las que se realizaron análisis de la muestra total, AVS y BIS. El valor de  $\delta^{34}\text{S}$  estimado ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{T.est}}$ ) en la muestra total calculado en función de los análisis AVS y BIS es:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{T.est}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}} \times \%S_{\text{AVS}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{BIS}} \times \%S_{\text{BIS}}}{\%S_{\text{AVS}} + \%S_{\text{BIS}}}$$

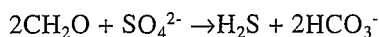
En teoría, este valor debe ser igual al medido al analizar el S extraído de la muestra total. Este cálculo se realizó para las muestras GRA-11 y AZUD:

	$\delta^{34}\text{S}_{\text{T.estimado}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{T. medido}}$
GRA-11	18.8 ‰	19.1 ‰
AZUD	-18.0 ‰	-17.5 ‰

Como puede apreciarse en estos dos ejemplos, el  $\delta^{34}\text{S}$  medido y estimado para ambas muestras es muy similar, obteniéndose diferencias siempre menores del 0,5 ‰, lo que verifica la precisión y repetitividad de las extracciones y análisis realizados.

## Discusión

El modelo de formación de pirita sedimentaria se basa en la reducción del sulfato disuelto en los fluidos contenidos en el sedimento. Esta reducción se realiza a baja temperatura en presencia de bacterias reductoras de sulfato y con la intervención de materia orgánica para producir  $\text{H}_2\text{S}$ . El proceso puede resumirse en la ecuación:

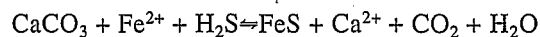


Bajo condiciones óxicas, el oxígeno se introduce en el sedimento por difusión molecular o por mezcla física (causada por el oleaje, corrientes o bioturbación). Este oxígeno se consume por las bacterias aerobias durante el metabolismo de la materia orgánica; de esta forma, se desarrollan condiciones anaerobias por debajo del nivel de respiración óxica, en donde la pirita se forma por la reacción de  $\text{H}_2\text{S}$  con minerales de Fe reactivos (Berner, 1970, 1984; Canfield y Raiswell, 1991). La tasa de formación de pirita está controlada por la cantidad y naturaleza de la materia orgánica, la disponibilidad de sulfato disuelto y la naturaleza de los minerales de Fe en el sedimento. En la Cuenca de Cameros los sulfatos necesarios para el desarrollo de estos procesos, probablemente fueron derivados del reciclado de evaporitas triásicas que afloraban en la zona en el momento de formación de la cuenca (Alonso-Azcárate *et al.*, en prensa). Las evaporitas triásicas presentan en este área una composición isotópica media de  $\delta^{34}\text{S}$  de 13,5 ‰ (Utrilla *et al.*, 1992), la cual difiere ligeramente de la composición media (12 ‰) para los sulfatos de la Cuenca

de Cameros (Alonso-Azcárate, 1997).

Como se señaló anteriormente, las piritas sedimentarias se encuentran en tres formas diferentes: como framboides, cristales euhédricos y reemplazando a conchas de fósiles. En general, para que se formen framboides sólo es necesario que haya disponibilidad de Fe y S (orgánico o inorgánico) en ambientes ricos en materia orgánica. Así, las lutitas de color oscuro ricas en materia orgánica y minerales de Fe reactivos, relativamente abundantes en la cuenca, constituyen el ambiente ideal para el desarrollo de framboides (Canfield, 1989).

Por otro lado, la sustitución de las conchas de fósiles por pirita es un mecanismo que requiere un incremento local del pH en aguas intersticiales saturadas en Fe y sulfuro disuelto. En nuestro caso, la disolución de las conchas carbonatadas consume ácidos y provoca un aumento local del pH. De esta forma, se va a producir precipitación de pirita para mantener el nivel de saturación de las aguas intersticiales mediante esta reacción (Canfield y Raiswell, 1991):



Este modelo necesita que las aguas intersticiales estén subsaturadas en carbonato cálcico y saturadas en sulfuros de Fe disueltos. Estas condiciones se pueden dar en un amplio rango de quimismo de las aguas intersticiales, que incluyen valores variables de pH y de concentraciones en sulfuro de Fe disuelto.

Las diferencias en los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  entre los materiales de los sectores oriental y occidental de la cuenca están en parte determinadas por las condiciones en las que se generaron estas piritas sedimentarias. Por un lado, las piritas de la zona occidental de la cuenca presentan una composición isotópica típica de piritas sedimentarias generadas mediante reducción microbiana de sulfatos en un sistema abierto, resultando un rango bastante estrecho de valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y fraccionamientos cinéticos altos en el proceso de reducción de los sulfatos (Schwarcz y Burnie, 1973; Gautier, 1987). El fraccionamiento producido en este proceso sería de aproximadamente -31,5 ‰ teniendo en cuenta el valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de las piritas sedimentarias (-18 ‰) y el de los sulfatos de los cuales proceden (13,5 ‰) (Alonso-Azcárate, 1997; Alonso-Azcárate *et al.*, en prensa).

Por otro lado, en la zona oriental de la cuenca la tasa de sedimentación fue muy elevada (aproximadamente tres veces la que presenta la zona occidental), lo que debió provocar importantes efectos en el proceso de reducción del sulfato. La extensión del fraccionamiento isotópico varía inversamente con la velocidad de reducción del sulfato, la cual depende principalmente de la reactividad de la materia orgánica, la cual, a su vez, disminuye al aumentar la exposición en la interfase agua-sedimento en la que se produce su oxidación, es decir, cuando las tasas de sedimentación son bajas. Por lo tanto, las velocidades de reducción de los sulfatos se correlacionan con la tasa de sedimentación (Goldhaber y Kaplan, 1974; Raiswell, 1982). Así, las altas tasas de

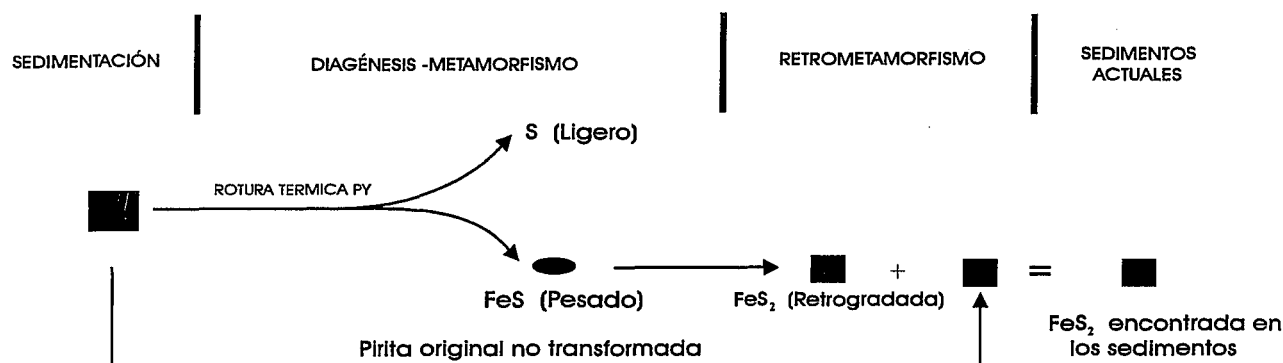


Figura 4.- Esquema de las transformaciones sufridas por la pirita sedimentaria hasta su estado actual.

sedimentación que presentan estos sedimentos del sector oriental se correlacionan con bajos fraccionamientos isotópicos. Además, las altas tasas de sedimentación van a producir que el sistema se comporte como cerrado rápidamente y no haya recarga de sulfatos, lo que genera composiciones isotópicas pesadas independientemente del factor de fraccionamiento cinético del proceso. Por lo tanto, encontraremos un amplio rango de valores de  $\delta^{34}\text{S}$ , que se irán haciendo progresivamente más pesados según se vaya consumiendo el sulfato, ya que éste se hace más pesado al ir liberando mayor cantidad de  $^{32}\text{S}$  que de  $^{34}\text{S}$  en el proceso de reducción bacteriana.

En algunos casos el fraccionamiento observado puede ser próximo a 0, cuando todo el sulfato de las aguas intersticiales contenidas en los poros es reducido sin producirse ninguna recarga. En el caso de sistemas abiertos, como en el sector occidental, el sulfuro producido presentará el fraccionamiento cinético inicial, ya que al haber recarga de sulfatos, estos siempre presentarán la misma composición isotópica y no se irán haciendo progresivamente más pesados, como en un sistema cerrado.

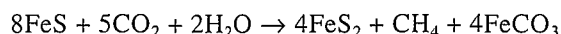
La presencia de pirrotita en estos sedimentos está relacionada con el proceso de rotura térmica que sufren las piritas sedimentarias durante la diagénesis profunda y el bajo metamorfismo (Alonso-Azcárate, 1997). Las reacciones de rotura térmica de la pirita pueden ser sintetizadas mediante el proceso general de reducción ( $\text{FeS}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{S}^{2-}$ ), en el que a partir de la pirita se genera pirrotita y S reducido (Hall, 1986). La pirrotita generada mediante este proceso estará enriquecida en  $^{34}\text{S}$  y por lo tanto el S liberado tendrá una proporción relativa mayor de  $^{32}\text{S}$  con respecto a la pirita sedimentaria original. El efecto isotópico sobre la relación  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  durante la rotura térmica de la pirita ha sido estudiado experimentalmente por diversos autores. Yamamoto (1984) encontró fraccionamientos muy pequeños durante el proceso de rotura térmica. El factor de fraccionamiento instantáneo ( $\alpha$ ) en sus experimentos entre la pirrotita + troilita y la pirita era de tan sólo 0,9996. Por otro lado, Kajiwarra *et al.* (1981) encuentran fraccionamientos algo mayores para este proceso de rotura térmica, con un factor de fraccionamiento isotópico  $\alpha_1$  ( $\text{FeS}/\text{FeS}_2$ ) y  $\alpha_2$  ( $\text{S}/\text{FeS}_2$ ) de 0,9951 y 0,9883 respectivamente.

En los sedimentos analizados de la cuenca que presentan pirrotita y pirita en la misma muestra, en los que se ha producido este proceso de rotura térmica, las diferencias entre los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la pirita y la pirrotita son bastante mayores de lo que cabría esperar, teniendo en cuenta los resultados experimentales mencionados anteriormente. Las diferencias son muy variables y oscilan entre 4,5 y 57,7 ‰. La mayor diferencia observada la encontramos en la muestra AZUD-3 (Tabla II), perteneciente al sector occidental de la cuenca. Esta muestra representaría el comienzo del proceso de rotura térmica de la pirita sedimentaria. La reducción de pirita a pirrotita puede comenzar a aproximadamente 200°C en presencia de materia orgánica (Hall, 1986). Esta muestra pertenece a sedimentos con abundante materia orgánica, los cuales han sido afectados tan solo por procesos diagénéticos, alcanzando unas T máximas de aproximadamente 200°C (Alonso-Azcárate, 1997). Por lo tanto, esta gran diferencia observada en el valor de  $\delta^{34}\text{S}$  entre la pirita y la pirrotita, debe estar provocada por el fraccionamiento cinético en el comienzo de la reacción. Esta diferencia de 58 ‰ sugiere que los coeficientes de fraccionamiento del proceso podrían ser sustancialmente superiores a los calculados en los estudios experimentales antes mencionados. Desafortunadamente, la pirrotita en estos sedimentos presenta un tamaño de grano demasiado pequeño para establecer evidencias petrográficas de esta transformación. Los pequeños efectos isotópicos encontrados experimentalmente podrían ser debidos a procesos de reequilibrio entre las diferentes fases generadas, una vez producida la rotura térmica de la pirita sedimentaria. En los experimentos de Yamamoto (1984), los productos producidos (troilita y pirrotita), al presentar composiciones casi idénticas y encontrarse muy cercanos dentro del aparato experimental, podrían reequilibrarse con facilidad y no presentar diferencias en su composición isotópica al final del proceso. En cambio, en los ensayos de Kajiwarra *et al.*, (1981), los productos y reactantes están algo más separados y, de esta forma, la homogeneización es menos efectiva, observándose mayores fraccionamientos en el proceso.

La presencia de pirrotita en las muestras está controlada por el contenido en carbonatos, ya que sólo las



muestras carbonatadas presentan piritita y pirrotita en su composición. En las muestras con carbonatos la pirrotita es estable y se va a conservar, ya que el carbonato tampona la composición produciendo elevadas alcalinidades (Barnes y Kullerud, 1961). En el resto de las muestras es probable que se produzca un proceso retrogresivo durante el retrometamorfismo y la pirrotita se transforme de nuevo en piritita mediante una reacción de oxidación (Hall *et al.*, 1987). En el proceso de transformación de pirrotita a piritita no se produce ningún fraccionamiento, ya que todo el S contenido en la pirrotita se transforma en piritita (Hall *et al.*, 1987). Hall (1986) propone la siguiente reacción para esta transformación:



Este proceso de retrogradación de la pirrotita a piritita se habría producido fundamentalmente en el sector oriental de la cuenca, donde hay cantidades importantes de pirrotita. En el sector occidental, al haberse producido la rotura térmica de la piritita tan solo de forma incipiente, formándose así muy pequeñas cantidades de pirrotita, este proceso no tendría apenas importancia.

Por lo tanto, la composición isotópica de la piritita en los sedimentos actuales, sería el resultado de la mezcla de una piritita muy pesada procedente de la retrogradación de la pirrotita y de la piritita sedimentaria original, no transformada anteriormente a pirrotita (Fig. 4), lo que explicaría también el amplio rango de diferencias en las composiciones isotópicas encontrado. Como se indicó anteriormente, la formación de piritita sedimentaria a partir de la reducción bacteriana de sulfatos siempre produciría unos fraccionamientos tales que las pirititas generadas estarían enriquecidas en  $^{32}\text{S}$ , en mayor o menor medida en función de las condiciones del proceso. Sólo en casos muy excepcionales, en sistemas cerrados en las últimas etapas de la reducción bacteriana de los sulfatos, los sulfuros producidos pueden tener valores de  $\delta^{34}\text{S}$  mayores que los sulfatos originales (Lambert *et al.*, 1982). En cambio, la retrogradación de pirrotitas isotópicamente pesadas produce pirititas pesadas, ya que no tienen lugar fraccionamientos en el proceso.

La transformación de piritita en pirrotita implica un ambiente reductor durante el metamorfismo progresivo, mientras que en la fase retrogresiva las condiciones redox cambian a oxidantes y la pirrotita se transforma en piritita (Hall *et al.*, 1988).

## Conclusiones

Los sulfuros de los sedimentos lutíticos de la Cuenca de Cameros presentan una gran variedad de texturas y composiciones isotópicas.

Los sulfuros se presentan como framboides, cristales euhedrales y sustituyendo las conchas de algunos fósiles. Para la formación de sulfuros en los sedimentos sólo es necesaria la presencia de S (sulfatos), minerales de Fe reactivos y materia orgánica, que eran abundantes en estos sedimentos. La sustitución de las conchas de

fósiles por piritita se produce en sedimentos con aguas intersticiales saturadas en Fe y sulfuro disuelto cuando se produce una elevación local del pH.

La pirrotita en estos sedimentos se generó por un proceso de rotura térmica durante la diagénesis profunda y el bajo metamorfismo. Las diferencias en las composiciones isotópicas entre la piritita y la pirrotita en una misma muestra pueden llegar a ser muy elevadas, lo que indica que el fraccionamiento cinético del proceso debió de ser grande. Finalmente, la pirrotita sufrió un proceso de retrogradación a piritita durante el retrometamorfismo.

Las importantes diferencias observadas en las composiciones isotópicas de las pirititas sedimentarias entre la zona oriental y occidental de la cuenca vienen determinadas por dos causas: en primer lugar, la composición isotópica original de las pirititas en ambos sectores debió de ser muy distinta debido a la gran diferencia en la tasa de subsidencia entre ambas zonas. Las menores tasas de subsidencia en el sector occidental, en comparación con el sector oriental, fueron la causa de los importantes fraccionamientos isotópicos en el proceso de formación de las pirititas sedimentarias y de que el sistema se comportase como abierto, lo que produjo la recarga continua de sulfatos en el sistema. En segundo lugar, en el sector oriental de la cuenca, la retrogradación de las pirrotitas, que son isotópicamente muy pesadas, generaría pirititas con composiciones isotópicas similares a las de la pirrotita, debido a que en este proceso no se producen fraccionamientos isotópicos.

Este trabajo ha sido financiado parcialmente con el proyecto de investigación PB94-0054 de la DGICIT (Dirección General de Investigación Científica y Técnica)

## Bibliografía

- Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M. y Mas, J.R. (1995): Comparative study of the transition between very low-grade and low-grade metamorphism in siliciclastic and carbonate sediments: Early Cretaceous, Cameros Basin (Northern Spain). *Clay Minerals.*, 30: 407-419.
- Alonso-Azcárate, J. (1997): *Evolución de los filosilicatos y génesis de los yacimientos de piritita en la cuenca de Cameros: su relación con las facies sedimentarias y el metamorfismo*. Tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid. 544 p. (inédita).
- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Bottrell, S.H., Raiswell, R., Velasco, F. y Mas, J.R. (en prensa): Pathways and distances of fluid flow during low grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *J. Metamorphic. Geol.*
- Barnes, H.L. y Kullerud, G. (1961): Equilibria in sulfur-containing aqueous solutions in the system Fe-S-O and their correlation during ore deposition. *Econ. Geol.*, 56: 648-688.
- Barrenechea, J.F. (1994): *Evolución de la mineralogía de arcillas en el tránsito diagenesis-metamorfismo de bajo grado en el Grupo Urbión (Cretácico Inferior) de la cuenca de los Cameros (Soria-La Rioja)*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 297 p. (inédita).



- Barrenechea, J.F., Rodas, M. y Mas, J.R. (1995): Clay mineral variation associated to diagenesis and low grade metamorphism of early Cretaceous sediments in the Cameros basin, Spain. *Clay Minerals*, 30: 89-103.
- Berner, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268: 1-23.
- Berner, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605-615.
- Candfield, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 619-632.
- Candfield, D.E. y Raiswell, R. (1991): Pyrite formation and fossil preservation. En: *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*. (Allison, P.A. y Briggs, D.E.G., eds.). Plenum, New York, 337-387.
- Candfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. y Berner, R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.*, 54: 149-155.
- Casquet, C., Galindo, C., González Casado, J. M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M., García, E. y Barrenechea, J. F. (1992): El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas. *Geogaceta*, 11: 22-25.
- Coleman, M.L. (1980): Corrections for mass spectrometry analysis of sulphur dioxide. *Isotope Geology Unit, Stable Isotope Report*, 45 pp.
- Craig, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen isotope correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12: 133-149.
- Davison, W. (1988): Interactions of iron, carbon and sulphur in marine and lacustrine sediments. En: *Lacustrine Petroleum Source Rocks Fleet*, A.J. et al., *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 40: 131-137.
- Gautier, D. L. (1987): Isotopic composition of pyrite: relationship to organic matter type and iron availability in some North American Cretaceous shales. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 65: 293-303.
- Goldhaber, M.B. y Kaplan, I.R. (1974): The sulfur cycle. En: *The Sea* (Goldber ED., ed.). Wiley, New York, Vol. 5, 569-655.
- Guimerá, J., Alonso, A. y Mas, J. R. (1995): Inversion of an extensional-ramp basin by a newly formed thrust: the Cameros basin (N. Spain). En: *Basin Inversion* (Buchanan, J.G. y Buchanan P. G., eds.), *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 88: 433-453.
- Hall, A. J. (1986): Pyrite-pyrrhotine redox reactions in nature. *Mineralogical Magazine*, 50: 223-229.
- Hall, A. J., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (1987): Iron sulphides in metasediments: isotopic support for a retrogressive pyrrhotite to pyrite reaction. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 65: 305-310.
- Hall, A. J., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (1988): A sulfur isotope study of iron sulphides in the late Precambrian Dalradian Easdale Slate Formation, Argyll, Scotland. *Mineralogical Magazine*, 52: 483-490.
- Kajiwar, Y., Sasaki, A. y Matsubaya, O. (1981): Kinetic sulfur isotope effects in the thermal decomposition of pyrite. *Geochemical Journal*, 15: 193-197.
- Lambert, I. B., Phillips, G.N. y Groves, D.I. (1982): Sulphur isotope compositions and genesis of Archaean gold mineralization, Australia and Zimbabwe. Gold'82. *The Geology, Geochemistry and Genesis of gold deposits*. Ed. Foster R.P.
- Mas, J.R., Alonso, A. y Guimerá, J. (1993): Evolución tectonosedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria). *Rev. Soc. Geol. España*, 6 (3-4): 129-144.
- Mas, J.R., Guimera, J. y Alonso, A. (1997): Evolution of a Mesozoic intraplate extensional basin: the Cameros Basin (North Spain), Annual Meeting of IGCP Project No. 369 - *Comparative Evolution of PeriTethyan Rift Basins*, 36-39.
- Newton, R.J., Bottrell, S.H., Dean, S.P. Hatfield, D. y Raiswell, R. (1995): An investigation of the use of chromous chloride digestion in the isotopic analysis of pyrite in rocks and sediments. *Chem. Geol.*, 125: 317-320.
- Raiswell, R. (1982): Pyrite texture, isotopic composition, and the availability of iron. *Am. J. Sci.*, 282: 1244-1263.
- Robinson, B.W. y Kusakabe, M. (1975): Quantitative preparation of sulfur dioxide, for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47: 1179-1181.
- Sawlowicz, Z. (1993): Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geol. Rundsch.*, 82: 148-156.
- Schwarcz, H. P. y Burnie, S. W. (1973): Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: a review. *Mineralium Deposita (Berl)*, 8: 264-277.
- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F. y Pueyo, J. J. (1992): Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chem. Geol. (Isotope geoscience section)*, 102: 229-244.
- Yamamoto, M. (1984): Sulfur isotope effects in the thermal breakdown of pyrite. *Earth Planet. Sci. Letters*, 69: 335-340.

Manuscrito recibido el 8 de Junio de 1998

Aceptado el manuscrito revisado el 1 de Marzo de 1999